

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed in this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 1 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 2 8 1 0 9  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

country code and number  
of your priority application,  
which is used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

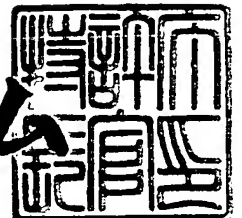
J P 2 0 0 2 - 3 2 8 1 0 9

願 人                      株式会社フジクラ  
Applicant(s):

2 0 1 0 年    2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

細野 哲弘



出証番号    出証特 2 0 1 0 - 3 0 0 5 4 9 9



【書類名】 特許願

【整理番号】 20020674

【提出日】 平成14年11月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 31/0224

【発明の名称】 電極基板、光電変換素子、並びに色素増感太陽電池

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内

    【氏名】 松井 浩志

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内

    【氏名】 田辺 信夫

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内

    【氏名】 岡田 顕一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内

    【氏名】 川島 卓也

【特許出願人】

    【識別番号】 000005186

    【氏名又は名称】 株式会社フジクラ

【代理人】

    【識別番号】 100064908

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 志賀 正武



## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704943

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極基板、光電変換素子、並びに色素増感太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に金属配線層と透明導電層とを有する電極基板であって、

前記金属配線層が少なくとも内層と外層との 2 層から構成されていることを特徴とする電極基板。

【請求項 2】 前記外層が印刷法により形成されることを特徴とする請求項 1 記載の電極基板。

【請求項 3】 前記内層の体積抵抗率が、外層の体積抵抗率に比べて小さいことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電極基板。

【請求項 4】 前記外層が少なくとも導電粒子とバインダ材とを含有するペースト組成物で形成され、該ペースト組成物のバインダ材の配合比が、金属配線層中の他の層を形成する組成物中のバインダ材配合比に比べて、大きいことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電極基板。

【請求項 5】 前記金属配線層を形成する組成物が、銀、又はニッケルを含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電極基板。

【請求項 6】 前記金属配線層及び／又は透明導電層からなる導電層の表面に、遮蔽層を有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の電極基板。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の電極基板を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 8】 請求項 7 記載の光電変換素子からなることを特徴とする色素増感太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極基板、光電変換素子、並びに色素増感太陽電池に関する。

【0002】

**【従来の技術】**

環境問題・資源問題などを背景に、クリーンエネルギーとしての太陽電池が注目を集めている。しかしながら、従来のシリコン系太陽電池は、製造コストが高い、原料供給が不十分などの課題が残されており、大幅普及には至っていない。また、CIS系などの化合物系太陽電池は、極めて高い変換効率を示すなど優れた特徴を有しているが、コストや環境負荷などの問題がやはり大幅普及への障害となっている。

**【0003】**

一方、色素増感型太陽電池は、安価で高い変換効率を得られる光電変換素子として着目されている（例えば、非特許文献1参照。）。この光電変換素子の一般的な構造としては、透明な導電性基板の上に、二酸化チタンなどの酸化物半導体ナノ粒子を用いた多孔膜を形成し、これに増感色素を担持させた半導体電極と、白金スパッタした導電性ガラスなどの対極とを組み合わせ、両極間にヨウ素・ヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む有機電解液を電荷移送層として充填したものなどを挙げることができる。半導体極をラフネスファクタ $>1000$ という大きな比表面を有する多孔膜構造とすることで光吸収率を高め、 $10\%$ 以上の光電変換効率も報告されている。コスト面でも、現行のシリコン系太陽電池の $1/2 \sim 1/6$ 程度と予想されており、必ずしも複雑・大規模な製造設備を必要とせず、更に有害物質も含まないため、大量普及に対応できる安価・大量生産型太陽電池として、高い可能性を有するといえる。

**【0004】**

ここで用いる透明基板としては、ガラス基板表面にスズ添加酸化インジウム（ITO）、フッ素添加酸化スズ（FTO）などの透明導電膜を予め蒸着、スパッタなどの手法により被覆したものが一般的である。しかしながら、ITOやFTOの比抵抗は $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と、銀、金といった金属の比抵抗の約 $100$ 倍もの値を示すことから、市販されている透明導電ガラスは抵抗値が高く、太陽電池に用いた場合、特に大面積セルとした場合に、光電変換効率の低下が著しくなる。

透明導電ガラスの抵抗を下げる手法としては、透明導電層（ITO、FTOな

ど)の形成厚さを厚くすることが考えられるが、十分な抵抗値を得られるほどの厚さで膜形成すると透明導電層による光吸収が大きくなって、入射光の窓材透過効率が著しく低下し、結果として、やはり太陽電池の光電変換効率が低下することになる。

#### 【0005】

このような問題点に対する解決策として、例えば、太陽電池の窓極などとして使用する透明導電層付き基板の表面に開口率を著しく損なわない程度に金属配線層を設け、基板の抵抗を下げようとする検討がなされている(例えば、特願2001-400593号参照。)。また、このように基板表面に金属配線層を設ける場合には、電解液による金属配線の腐食、金属配線層からの電解液への逆電子移動を防止するため、少なくとも金属配線層表面部分が、何らかの遮蔽層により保護されている必要がある。この遮蔽層の厚さは、必ずしも要求されるものではないが、回路表面を緻密に被覆されていなければならない。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平1-220380号

##### 【非特許文献1】

ビー・オレガン (B.O' Regan)、エム・グラツェル (M.Graetzel) 著、ネイチャー (nature)、vol.353、Oct.24、1991、p737

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、金属回路表面にピンホールや亀裂などの影になる部分がある場合、遮蔽層によって被覆されない部分が生じる可能性があり、これは回路の腐食、電解液への逆電子移動を招き、セル特性を著しく損ねることになる。特に、遮蔽層として一般的なFTO、ITO、酸化チタンを用いた膜の形成方法としては、スパッタ法やスプレー熱分解法などが好適であるが、この手法では影部分の製膜が困難であり、また、欠陥部分を修正しようと遮蔽層膜厚を厚くすれば、光透過性を損ねることになるので、やはり好ましくない。

#### 【0008】

例えば、導電粒子とガラスフリットバインダとを主成分とするペーストを印刷し、500℃程度で焼結した回路の場合、導電粒子同士の融着を妨げず、高い導電性を得ようとするには、ガラスフリットの配合量を少なくするため、一般に塗膜表面、内部にボイドやピンホールなど急激な凹凸や影が生じ、遮蔽層形成が極めて困難となる。逆に、このような塗膜表面の欠陥を抑制するために、バインダとなるガラスフリットの配合量を増した場合、塗膜導電率が著しく低下し、回路本来の機能を発揮できなくなる傾向にある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、金属配線層の表面粗さ（ラフネス）を小さくし、ピンホールなどの無い緻密な遮蔽層を形成する手法を提供する。ここでは特に、製造コスト、製造効率を向上させるために回路形成工程の少なくとも一部にスクリーン印刷をはじめとする印刷法を適用する手法に着目した。

#### 【0010】

即ち、本発明の電極基板は、透明基板上に金属配線層と透明導電層とを有する電極基板であって、金属配線層が少なくとも内層と外層との2層から構成されていることを特徴とする。

また、上記外層が印刷法により形成されることが好ましい。

また、上記内層の体積抵抗率が、外層の体積抵抗率に比べて小さいことが好ましい。

また、上記外層が少なくとも導電粒子とバインダ材とを含有するペースト組成物で形成され、該ペースト組成物のバインダ材配合比が、金属配線層中の他の層を形成する組成物中のバインダ材配合比に比べて大きいことが好ましい。

また、上記金属配線層を形成する組成物が銀、又はニッケルを含有することが好ましい。

また、上記金属配線層及び／又は透明導電層からなる導電層の表面に、遮蔽層を有することが好ましい。

本発明の光電変換素子は、上述の電極基板を有することを特徴とする。

本発明の色素増感太陽電池は、上述の光電変換素子からなることを特徴とする。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の電極基板は、透明基板上に金属配線層と透明導電層とを有する電極基板であって、金属配線層が少なくとも内層と外層との2層から構成されている。また、上記電極基板は、図1に示すように、透明基板2一面に形成された透明導電層3上に、金属配線層4が配置された構造でもよいし、或いは、図2に示すように、金属配線層4が配置された透明基板2上に、透明導電層3が形成された構造でもよい。なお、図2中、図1で用いた符号と同一の符号は、図1の構成と同様のものであることを意味する。

#### 【0012】

透明基板2の材料としては、耐熱ガラスなどのガラスを使用することが一般的であるが、ガラス以外にも、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルスルホン（PES）などの透明プラスチックや、酸化チタン、アルミナといったセラミックスの研磨板などを挙げることができ、光透過性の高いものが好ましい。

#### 【0013】

透明導電層3を形成する材料としては、特に制限されないが、例えばスズ添加酸化インジウム（ITO）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、フッ素添加酸化スズ（FTO）などを挙げることができ、できるだけ光透過率が高いものを材料の組み合わせや用途に応じて適宜選定することが好ましい。

#### 【0014】

透明導電層3を透明基板2上に形成する方法としては、例えばスパッタ法、蒸着法などの公知の方法から、透明導電層3を形成する材料などに応じて、適切な方法を用いればよい。

#### 【0015】

金属配線層4の内層4aを形成する材料としては、特に制限はないが、例えば金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどを用いることができる。こ



れらの中でも、汎用の印刷ペーストとして比較的安価で、容易に入手できることから、銀、又はニッケルを好適に用いることができる。

また、導電率などの特性を損ねない範囲で、バインダ材や適当な添加剤を加えることができる。

#### 【0016】

内層 4 a を形成する方法としては、特に制限はなく、印刷法、スパッタ法、蒸着法、メッキ法などが挙げられ、これらの中でも特に印刷法が望ましい。

#### 【0017】

このように形成される内層 4 a は、その体積抵抗率が外層 4 b の体積抵抗率に比べて小さいことが好ましい。本発明において、内層 4 a の塗膜表面は滑らかであるほうが好ましいが、この層は電極基板 1 の抵抗を下げる金属配線層 4 としての本来の目的に従って形成されるため、高い導電率を有することが優先される。一方、後段で説明する外層 4 b は、導電層ではあるが、その主目的は配線表面を滑らかにし、遮蔽層 5 の形成を容易にするものであるため、内層 4 a と比較して体積抵抗率が大きくても構わない。

また、内層 4 a の体積抵抗率としては、少なくとも  $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが望ましい。この条件であれば、塗膜表面に多少のピンホールや亀裂が生じたとしても、外層 4 b により補正できるので問題にならない。なお、金属配線層 4 中に、この層を有していれば、何らかの目的で、内層 4 a 内外に外層 4 b とは異なる別層を形成しても構わない。

#### 【0018】

金属配線層 4 の外層 4 b は、少なくとも導電粒子とバインダ材とを含有するペースト組成物で形成されていることが望ましい。導電粒子としては、特に制限されるものではなく、例えば銀、ニッケル、金、白金などが挙げられる。これらの中でも、汎用の印刷ペーストとして比較的安価で、容易に入手できることから、銀、又はニッケルを好適に用いることができる。

バインダ材としては、特に制限はないが、例えば色素増感太陽電池の電極基板 1 として用いる場合には、製造工程中に  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  程度の熱処理を含むことから、ペースト組成物は焼成型のものが選定され、例えばガラスフリットなど

が望ましい。バインダ材となるガラスフリットは、上記焼成温度以下で熔融可能であるものならば、特に限定されるものではない。

#### 【0019】

外層 4 b を形成するペースト組成物中のバインダ材の配合比は、金属配線層 4 中の他の層を形成する組成物中のバインダ材配合比に比べて大きいことが好ましい。このようにバインダ材の配合比を調整することによって、外層 4 b 塗膜表面にピンホールや亀裂などを含まず、上面から見た際に影になるような著しい凹凸の発生を抑制して、遮蔽層 5 の形成を容易にすることができる。

#### 【0020】

また、外層 4 b を形成するペースト組成物中のバインダ材の配合比は、導電粒子に対して質量比で 10 % 以上が好ましく、より好ましくは 20 % 以上である。ただし、バインダ材の配合比の増大に伴い、膜（外層 4 b）の導電率が顕著に低下するため、表面状態が上記要求を満たす範囲でバインダ材の配合比は少ないほうが好適であり、90 % 以下であることが好ましく、更に好ましくは 70 % 以下である。

#### 【0021】

外層 4 b を形成する方法としては、印刷法が好ましい。また、印刷法であれば、特に制限はなく、例えばスクリーン印刷法、インクジェット法、メタルマスク方式等が挙げられる。

このように、外層 4 b を印刷法により形成することによって、表面粗さ（ラフネス）が小さく、亀裂やピンホールが生じないため、金属配線層 4 の表面を滑らかにし、遮蔽層 5 の形成を容易にすることができる。

更に、印刷法によれば、製造コストを低減でき、製造効率を向上させることができる。

#### 【0022】

なお、本明細書における外層 4 b とは、前述の目的で印刷法により形成される印刷層を意味し、必ずしも金属配線層 4 において最表面に配置されることはなく、必要に応じて、更なる外側に何らかの目的で別層を形成してもよい。

#### 【0023】

内層 4 a と外層 4 b との塗膜の厚さを比較した場合、外層 4 b 厚さは、内層 4 a の厚さの 100% を上回らないことが望ましい。外層 4 b 厚さが、内層 4 a 厚さの 100% を上回ると、回路の体積当たりの導電率が低くなるために、回路厚さが厚くなり過ぎる、又は導電率が不足するなどの不都合を生じ易い傾向にある。

#### 【0024】

なお、内層 4 a、外層 4 b いずれに関しても、例えば導電粒子の融着などを目的とした焼成工程を要する場合、ガラス基材等への適用を考えれば、600℃（好適には 550℃）以下での焼成温度にて、必要な特性を得られることが好ましい。

#### 【0025】

本発明において、金属配線層 4 及び／又は透明導電層 3 からなる導電層の表面に遮蔽層 5 を有することが好ましい。

遮蔽層 5 を形成する材料としては、太陽電池とした際に接触する酸化還元対含有電解液との電子移動反応速度の遅く、光透過性に優れ、且つ、発生した光電子の移動を妨げないといった特性を有するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化スズ、フッ素添加酸化スズ（FTO）、スズ添加酸化インジウム（ITO）などを挙げることができる。

#### 【0026】

遮蔽層 5 を形成する方法としては特に制限はなく、例えば、目的の化合物、或いは、その前駆体をスパッタ法、蒸着法、CVD 法などの乾式法（気相法）により製膜する方法が挙げられる。また、金属などの前駆体を製膜した場合には、加熱処理または化学処理などにより酸化させることにより遮蔽層 5 を形成することができる。

#### 【0027】

また、湿式法の場合、目的の化合物またはその前駆体を溶解、分散させた溶液をスピコート法、ディッピング法、ブレードコート法などの方法により塗布した後、加熱処理や化学処理などにより目的の化合物に化学変化させることにより

、遮蔽層 5 を形成することができる。前駆体としては、目的化合物の構成金属元素を有する塩類、錯体などが例示される。また、緻密な膜（遮蔽層 5）を得るという目的から、分散状態より溶解状態であることが好ましい。

#### 【0028】

また、スプレー熱分解法（SPD）などの場合、透明導電層 3 を有する透明基板 2 を加熱した状態で、これに向けて遮蔽層 5 の前駆体となる物質を噴霧し、熱分解させることにより、目的とする酸化物半導体に変化させて、遮蔽層 5 を形成することができる。

#### 【0029】

遮蔽層 5 の厚さとしては、特に制限はないが、効果を発揮できる範囲で薄いほうが好ましく、10～3000 nm 程度が好ましい。

#### 【0030】

なお、本発明の電極基板 1 において、図 2 に示すように、金属配線層 4 を形成後、透明導電層 3 を基板上に形成した構造のものでは、透明導電層 3 が遮蔽層 5 を兼ねていても構わない。

#### 【0031】

以上説明したように、本発明の電極基板 1 は、金属配線層 4 の外層 4 b 表面に、ピンホールや亀裂などの影になる部分が生じないため、その表面を遮蔽層 5 によって緻密に被覆することができる。

#### 【0032】

次に、上記電極基板 1 を用いた色素増感太陽電池について説明する。

本発明の色素増感太陽電池は、上述の電極基板 1 の上に、色素担持された酸化物半導体多孔膜を備える作用極と、この作用極に対向して配置された対極とを具備し、作用極と対極との間に、酸化還元対を含む電解質層が設けられている。

#### 【0033】

半導体多孔膜の材料としては、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）などが挙げられ、これらを単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。また、市販の微粒子や、ゾルーゲル法により得られるコロイド溶液など

から得ることもできる。

#### 【0034】

半導体多孔膜の製造方法としては、例えば、コロイド溶液や分散液（必要に応じて添加剤を含む）をスクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピンコート法、スプレー塗布など種々の塗布法を用いて塗布するほか、微粒子の泳動電着、発泡剤の併用、ポリマービーズなどと複合化（後に鑄型成分のみ除去）などを適用することができる。

#### 【0035】

半導体多孔膜に担持される色素としては、ビピリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの含金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素なども用いることができ、用途、使用半導体に適した励起挙動をとるものを特に限定されることなく選択することができる。

#### 【0036】

電解質層を形成する電解液としては、酸化還元対を含む有機溶媒、室温溶融塩などを用いることができ、例えば、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの有機溶媒、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオン、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオンなどからなる室温溶融塩などを挙げることができる。

また、このような電解液に適当なゲル化剤を導入することにより、疑似固体化したもの、いわゆるゲル電解質を用いても構わない。

#### 【0037】

酸化還元対としては、特に制限されるものではなく、例えば、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどが挙げられ、例えば、前者の具体的としては、ヨウ化物塩（リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独で又は複合して用いることができる）とヨウ素との組み合わせが挙げられる。電解液には、更に、必要に応じて、tert-ブチルピリジンなど種々の添加物を添加することができる。

**【0038】**

電解液から形成される電解質層の代わりに、p型半導体などを電荷移送層として用いることも可能である。p型半導体としては、特に制限はないが、例えば、ヨウ化銅、チオシアン化銅などの1価銅化合物を好適に用いることができる。また、機能上、製膜上の必要に応じて、各種の添加剤を含有することができる。

電荷移送層の形成方法としては、特に制限はなく、例えば、キャストイング法、スパッタ法、蒸着法などの製膜方法が挙げられる。

**【0039】**

対極としては、例えば、導電性又は非導電性の基板上に、各種炭素系材料や白金、金などを蒸着、スパッタなどの方法で形成することができる。

更に、固体系の電荷移送層を用いる場合は、その表面に、直接スパッタ、塗布するなどの手法を用いても構わない。

**【0040】**

本発明の色素増感太陽電池は、本発明の電極基板1を有するため、電解液による金属配線の腐食や、金属配線層4から電解液への逆電子移動が抑制され、光電変換素子の出力効果が一層向上する。

**【0041】****【実施例】****（実施例1）**

100×100mmのFTO膜付きガラスの表面に、内層4aを形成する銀ペースト（銀粒子92／ガラスフリット8（質量比））を格子状にスクリーン印刷した。これを10分間のレベリング時間をおいて、135℃、20分間熱風循環炉で乾燥後、550℃、15分間焼成した。次いで、CCDカメラを用い、位置合わせをしながら外層4bを形成する銀ペースト（銀粒子55／ガラスフリット45（質量比））を重ね印刷し、10分間のレベリング時間をおいて、135℃、20分間熱風循環炉で乾燥後、550℃、15分間焼成して銀回路を形成した。なお、回路巾250μm（外層4b）、150μm（内層4a）、膜厚8μm（外層3μm＋内層5μm）とした。

このようにして作製した配線付き基板表面に、スプレー熱分解法によりFTO

層を 300 nm 形成して遮蔽層 5 とし、電極基板 (i) を得た。

#### 【0042】

電極基板 (i) の銀回路の内層 4 a 表面、外層 4 b 表面をそれぞれ SEM にて観察したところ、内層 4 a 表面には、ガラスフリットが流れ込まなかった部分、約 1 ~ 8  $\mu$ m の小孔が無数に観察されたのに対し、外層 4 b 表面では、小孔がほとんど認められず、 $R_a$  0.4  $\mu$ m の比較的滑らかな膜面が得られた。

#### 【0043】

電極基板 (i) に、平均粒径 25 nm の酸化チタン分散液を塗布、乾燥し、450℃で1時間加熱・焼結した。これをルテニウムビピリジン錯体 (N3 色素) のエタノール溶液中に一晩浸漬して色素担持させた。これを 50  $\mu$ m 厚の熱可塑性ポリオレフィン樹脂シートを介して、白金スパッタ FTO 基板と対向して配置し、樹脂シートを熱溶解させて両極板を固定した。予め、白金スパッタ極側に電解液の注入口を開けておき、電極間に 0.5 M のヨウ化物塩と、0.05 M のヨウ素とを主成分として含むメトキシアセトニトリル溶液を注液した。そして、周辺部及び電解液注入口をエポキシ系封止樹脂を用いて本封止し、集電端子部に銀ペーストを塗布して配線型セル (i) とした。

AM1.5 の疑似太陽光を用いて、光電変換特性を評価したところ、配線型セル (i) の変換効率は 2.7% であった。

#### 【0044】

##### (実施例 2)

耐熱ガラス基板の上に、実施例 1 と同様に銀回路を形成し、この基板表面に FTO 膜を形成した。これを透明導電層 3、兼遮蔽層 5 として電極基板 (ii) を得た。

この電極基板 (ii) を用いて、実施例 1 と同様の要領で配線型セル (ii) を得た。AM1.5 の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル (ii) の変換効率は 2.5% であった。

#### 【0045】

##### (実施例 3)

100 mm 角の FTO ガラス基板の上に、アディティブめっき法により金回路を

形成した。金回路は、基板表面上に格子状に形成され、回路巾  $50\ \mu\text{m}$  とした。この上から、外層 4b として銀印刷回路を重ね印刷し、実施例 1 と同様の要領で乾燥・焼結した。なお、銀ペーストは、銀粒子 55 / ガラスフリット 45 (質量比) で含むものを用い、膜厚  $8\ \mu\text{m}$  (外層  $3\ \mu\text{m}$  + 内層  $5\ \mu\text{m}$ ) とした。この表面に、実施例 1 と同様に  $300\ \text{nm}$  の FTO 層を形成して遮蔽層 5 とし、電極基板 (iii) を得た。

この電極基板 (iii) を用い、実施例 1 と同様の要領で配線型セル (iii) を得た。AM 1.5 の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル (iii) の変換効率は 3.1% であった。

#### 【0046】

(比較例 1)

$100\ \text{mm}$  角の FTO ガラス基板上に、銀ペースト (銀粒子 92 / ガラスフリット 8 (質量比)) を回路巾  $250\ \mu\text{m}$ 、膜厚  $8\ \mu\text{m}$  となるように印刷し、実施例 1 と同様の要領で乾燥・焼結した。この表面に、実施例 1 と同様に  $300\ \text{nm}$  の FTO 層を形成して遮蔽層 5 とし、電極基板 (iv) を得た。

この電極基板 (iv) を用い、実施例 1 と同様の要領で配線型セル (iv) を得た。この配線型セル (iv) に注液した電解液に着目したところ、注液直後に茶褐色を呈していたものが、数分後にほぼ透明に変わっていた。これは、電解液中の  $\text{I}_3^-$  が、遮蔽されずに露出している銀と反応して、 $\text{I}^-$  へと還元されたためだと思われる。

AM 1.5 の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル (iv) の変換効率は 0.29% であった。

#### 【0047】

(比較例 2)

$100\ \text{mm}$  角の FTO ガラス基板上に、銀ペースト (銀粒子 55 / ガラスフリット 45 (質量比)) を回路巾  $250\ \mu\text{m}$ 、膜厚  $8\ \mu\text{m}$  となるように印刷し、実施例 1 と同様の要領で乾燥・焼結した。この表面に、実施例 1 と同様に  $300\ \text{nm}$  の FTO 層を形成して遮蔽層 5 とし、電極基板 (v) を得た。

この電極基板 (v) を用い、実施例 1 と同様の要領で配線型セル (v) を得た。



AM1.5の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル(v)の変換効率は0.18%であった。

#### 【0048】

(比較例3)

100mm角のFTOガラス基板の上に、アディティブめっき法により金回路を形成した。金回路は、基板表面上に格子状に形成され、回路巾 $50\mu\text{m}$ 、膜厚 $5\mu\text{m}$ とした。この表面に、実施例1と同様に300nmのFTO層を形成して遮蔽層5とし、電極基板(vi)を得た。この電極基板(vi)の断面をSEM、EDXを用いて確認したところ、回路(配線)底部でめっきレジストの裾引きに起因すると思われるもぐり込みがあり、影部分にはFTOが被覆されていなかった。

電極基板(vi)を用い、実施例1と同様の要領で配線型セル(vi)を得た。AM1.5の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、配線型セル(vi)の変換効率は0.3%であった。

#### 【0049】

(比較例4)

100mm角のFTOガラス基板を用い、未配線のまま、実施例1と同様の方法により、試験セル(vii)を得た。AM1.5の疑似太陽光を用いて光電変換特性を評価したところ、試験セル(vii)の変換効率は0.11%であった。

#### 【0050】

実施例1～3の配線型セルは、いずれも光電変換効率に優れるものであったのに対し、比較例1の配線型セル(iv)は、金属配線層4が1層から構成されており、遮蔽層5による遮蔽が不十分であったため、電極基板の特性を引き出すことができず、変換効率が良くなかった。また、比較例2の配線型セル(v)は、金属配線層4が1層から構成されており、その体積抵抗率が高いため、電極基板の抵抗を低減できず、高出力を得られないため、変換効率が良くなかった。また、比較例3の配線型セル(vi)は、金属配線層4が1層から構成されており、遮蔽層5による遮蔽が不十分であったため、電極基板の特性を引き出すことができず、変換効率が良くなかった。

#### 【0051】

**【発明の効果】**

本発明の電極基板 1 は、金属配線層 4 の表面粗さ（ラフネス）を小さくし、ピンホールなどの無い緻密な遮蔽層 5 を形成できる基板表面を提供する。このような電極基板 1 を有する色素増感太陽電池によれば、電解液による金属配線の腐食や、金属配線層 4 から電解液への逆電子移動が抑制され、光電変換素子の出力効果が一層向上する。

**【図面の簡単な説明】**

【図 1】 本発明の電極基板の一実施形態を示す概略断面図である。

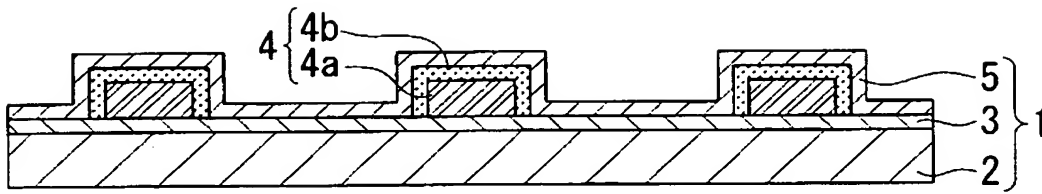
【図 2】 本発明の電極基板の一実施形態を示す概略断面図である。

**【符号の説明】**

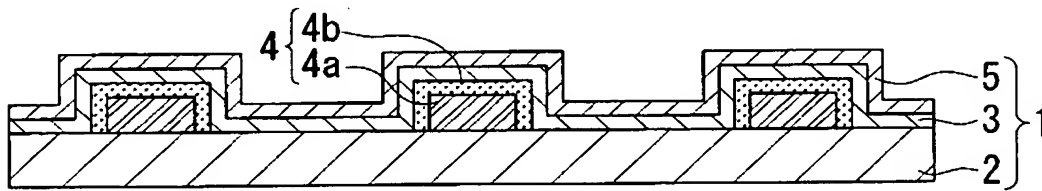
1・・・電極基板、2・・・透明基板、3・・・透明導電層、4・・・金属配線層、4 a・・・内層、4 b・・・外層、5・・・遮蔽層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属配線層 4 の表面粗さ（ラフネス）を小さくし、ピンホールなどの無い緻密な遮蔽層 5 を形成する手法を提供する。

【解決手段】 本発明は、透明基板 2 上に金属配線層 4 と透明導電層 3 とを有する電極基板であって、金属配線層 4 が少なくとも内層 4 a と外層 4 b との 2 層から構成されていることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 2 8 1 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 1 8 6 ]

1. 変更年月日	1 9 9 2 年 1 0 月 2 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号
氏 名	株式会社フジクラ